

## Abstract of JP2000066447

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve blocking resistance, melt flowability, low temp. fixability and electrostatic charge characteristics even at high humidity by using a specified polyester resin having a specified content of a polyhydric alcohol. **SOLUTION:** This polyester resin contains 50-100 mol.% aliphatic diol and 10-60 mol.% arom. diol of the formula, based on the amt. of all the acid components. In the formula, R is  $\geq 3$ C alkylene and (x) and (y) are numbers satisfying  $2.0 \leq x+y \leq 7.0$ . The content of a polyhydric alcohol in the polyester resin is 3-15 mol.% in the case of a trihydric alcohol and 0.5-2.5 mol.% in the base of a tetrahydric alcohol, based on the amt. of all the acid components. The polyester resin has 120-160 deg.C softening temp., 0.5-10 mgKOH/g acid value and 55-70 deg.C glass transition temp. The toner for developing an electrostatic charge image contains the polyester resin as a binder.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-66447

(P2000-66447A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

F I

C 0 3 G 9/08

キーワード(参考)

3 3 1 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-235475

(22) 出願日

平成10年8月21日(1998.8.21)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 岩崎 等

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 伊藤 弘一

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 清水 浩二

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三

菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

Fターム(参考) 2H005 AA01 CA08 DA06 DA10 EA03

EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー用ポリエステル樹脂およびトナー

(57) 【要約】

【課題】 耐ブロッキング性、溶融流動性および帯電性能に優れ、特に高い耐久性が要求される高速複写機および高速プリンター用に適したトナーを提供する。

【解決手段】 テレフタル酸成分あるいはその低級アルキルエステルおよび／またはイソフタル酸成分あるいはその低級アルキルエステル、炭素数が8以下の直鎖脂肪族ジカルボン酸成分あるいはその低級アルキルエステルまたは酸無水物、3価または4価の多価アルコール成分、脂肪族ジオール成分および芳香族ジオール成分から構成されるポリエステル樹脂およびそれを用いたトナー。

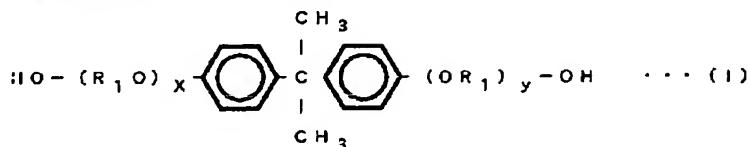
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 全酸成分に対して90～99.5モル%のテレフタル酸成分あるいはその低級アルキルエステルおよび/またはイソフタル酸成分あるいはその低級アルキルエステル、(b) 全酸成分に対して0.5～10モル%の炭素数が8以下の直鎖脂肪族ジカルボン酸成分あるいはその低級アルキルエステルまたは酸無水物、(c) 3価または4価の多価アルコール成分、

(d) 全酸成分に対して50～100モル%の脂肪族ジオール成分および(e) 全酸成分に対して10～60モ

ル%の式(I)で表される芳香族ジオール成分から構成されるポリエステル樹脂であって、前記多価アルコール成分(c)の含有量が3価のアルコール成分の場合に全酸成分に対して3～15モル%、4価のアルコール成分の場合に全酸成分に対して0.5～2.5モル%であり、軟化温度が120～160℃、酸価が0.5～10mg KOH/g、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が55～70℃であることを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂。

【化1】



(式中、Rは炭素数が3以下のアルキレン基を表し、X及びYは式2.  $0 \leq X+Y \leq 7$ . 0を満足する数である。)

【請求項2】 請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂をバインダーとして含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられる乾式トナーとして有用なポリエステル樹脂およびこれをバインダーとして用いたトナーに関し、より詳しくは、高湿度下においても耐ブロッキング性、熔融流動性、低温定着性および帯電特性に優れ、特に高い耐刷性が要求される高速複写機および高速プリンター用として有用なトナー用ポリエステル樹脂およびトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】静電荷像より恒久的な顕像を得る方法においては、光導電性感光体または静電記録体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像したのち定着される。磁気潜像の場合は磁気ドラム上の潜像を磁性体を含むトナーによって現像した後、定着される。定着は、光導電性感光体または静電記録体上に現像によって得られたトナー像を直接融着させるか、紙やフィルム上にトナー像を転写した後、これを転写シート上に融着させることによって行われる。トナー像の融着は溶剤蒸気との接触、加圧および加熱によって行われ、加熱方式には電気オープンによる無接触加熱方式と加圧ローラーによる圧着加熱方式があるが、定着工程の高速化が要請される最近では主として後者が用いられている。

【0003】乾式現像方式で使用されるトナーには1成分系トナーと2成分系トナーがある。2成分系トナーは、まず樹脂、着色剤、荷電制御剤およびその他必要な

添加剤を熔融混練して十分に分散させた後、粗粉碎、次いで微粉碎して、所定の粒度範囲に分級して製造される。1成分系トナーは上記の2成分系のトナーの各成分の他に磁性鉄粉を添加して同様に製造される。

【0004】バインダーとして用いられる樹脂は、トナー配合中の主成分であるため、トナーに要求される性能の大部分を支配する。このためトナー用樹脂には、トナー製造においては熔融混練工程での着色剤の分散性、粉碎工程での粉碎性の良い事等が要求され、またトナーの使用においては定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および電気的性質が良いこと等多様な性能が要求される。トナーの製造に用いられる樹脂としてはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル系樹脂等が公知であるが、圧着加熱定着方式用は主にスチレンと(メタ)アクリル酸エステルの共重合体が用いられてきた。しかし、より低温で定着が可能であることや定着されたトナー像の耐塩ビ性が優れていることにより、近年ポリエステル樹脂が注目されている。

【0005】トナー用ポリエステル樹脂では、特公平5-31886号公報で提案されているように、3価以上の多価カルボン酸よりも3価以上のアルコールを共縮合して架橋構造を持たせることが、定着工程における耐オフセット性を付与し、良好な電気特性を得られるという観点から有効である。しかし、3価以上のアルコールを共縮合して得られる従来のポリエステル樹脂を用いたトナーは、耐湿性が十分でないことから画質が湿度に依存して変化することや、トナーの強度が不足しているため長時間のランニングによりトナーの微粉化が発生し電気的特性が変化してしまうといった欠点があり、その改良が強く望まれていた。

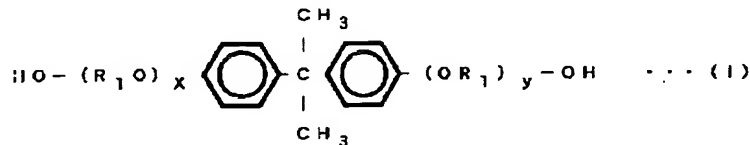
## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、ポリエステル樹脂の耐湿性および定着性能を向上させる目的で、3価以上の多価アルコールと共に長鎖脂肪族ジカルボン酸または長鎖脂肪族側鎖を有するジカルボン酸を共縮合し

て、主鎖または側鎖に長鎖脂肪族炭化水素単位を導入することが、特開昭62-78568号公報、特開昭62-178278号公報、特開昭63-128358号公報、特開昭63-128359号公報、特開平1-113761号公報等で提唱されている。しかし、これらのポリエステル樹脂においては、長鎖脂肪族ジカルボン酸としてセバシン酸等が、長鎖脂肪族側鎖を有するジカルボン酸としてドデセニルコハク酸等が使用されているため、導入される脂肪族炭化水素単位の炭素数が大きくなり、トナーの耐湿性および定着性能は向上するものの、ポリエステル樹脂のガラス転移温度（以下T<sub>g</sub>と略す）が低下し、トナーの耐ブロッキング性および樹脂強度が劣るという問題点を有していた。

【0007】また、特開平7-160045号公報には、ポリエステル樹脂の定着性能を向上させる目的で、3価以上の多価アルコールと共に脂肪族ジカルボン酸としてアジピン酸を共縮合して、主鎖に脂肪族ジカルボン酸を導入することが提案されている。しかし、このようなポリエステルは、3価以上の多価アルコールの共縮合量が多いため、ポリエステル樹脂のT<sub>g</sub>の低下および樹脂強度の不足を招き、トナーの耐刷性能が不十分であるという問題点を有していた。

【0008】そこで、本発明の目的とするところは、高湿度下においても耐ブロッキング性、熔融流動性、低温定着性および帯電特性に優れ、特に高い耐刷性能が要求される高速複写機および高速プリンター用として有用なトナー用ポリエステル樹脂およびそのトナーを提供することにある。

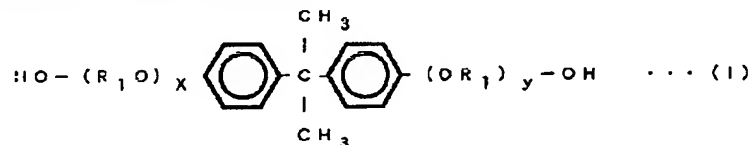


【0012】（式中、Rは炭素数が3以下のアルキレン基を表し、X及びYは式2.  $0 \leq X+Y \leq 7$ . 0を満足する数である。）

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、上記のようなポリエステル樹脂をバインダーとして含有することを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステル樹脂は、



【0015】（式中、Rは炭素数が3以下のアルキレン基を表し、X及びYは式2.  $0 \leq X+Y \leq 7$ . 0を満足する数である。）

本発明において、ポリエステル樹脂を構成するのに用い

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような従来技術の問題点を克服すべく鋭意検討を進めた結果、特定の炭素数の直鎖脂肪族ジカルボン酸を特定量使用すると共に、3価以上の多価アルコールを特定量使用して得られたポリエステル樹脂が、トナー用バインダー樹脂として、その目的を達成できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0010】すなわち、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、(a)全酸成分に対して90～99.5モル%のテレフタル酸成分あるいはその低級アルキルエステルおよび/またはイソフタル酸成分あるいはその低級アルキルエステル、(b)全酸成分に対して0.5～10モル%の炭素数が8以下の直鎖脂肪族ジカルボン酸成分あるいはその低級アルキルエステルまたは酸無水物、

(c)3価または4価の多価アルコール成分、(d)全酸成分に対して50～100モル%の脂肪族ジオール成分および(e)全酸成分に対して10～60モル%の式(I)で表される芳香族ジオール成分から構成されるポリエステル樹脂であって、前記多価アルコール成分

(c)の含有量が、3価のアルコール成分の場合に全酸成分に対して3～15モル%、4価のアルコール成分の場合に全酸成分に対して0.5～2.5モル%であり、軟化温度が120～160℃、酸価が0.5～10mg KOH/g、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が55～70℃であることを特徴とするものである。

【0011】

【化2】

(a)テレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分、(b)炭素数が8以下の直鎖脂肪族ジカルボン酸成分、(c)3価以上の多価アルコール成分、(d)脂肪族ジオール成分および(d)式(I)で表される芳香族ジオール成分より構成される。

【0014】

【化3】

られているテレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分(a)は、テレフタル酸、イソフタル酸およびそれらの低級アルキルエステルからなるものである。テレフタル酸、イソフタル酸の低級アルキルエステルの例と

しては、例えばテレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等があるが、ハンドリング及びコストの点でテレフタル酸ジメチルやイソフタル酸ジメチルが好ましい。これらのジカルボン酸またはその低級アルキルエステルは、単独でまたは二種以上を併用して使用することができる。これら(a)成分は、得られるポリエステル樹脂のTgを上げて、トナーの耐ブロッキング性を向上させる効果があるため、全酸成分に対して90~99.5モル%、好ましくは93~99.5モル%、さらに好ましくは95~99.5モル%の範囲で含有される。

【0016】また、炭素数が8以下の直鎖脂肪族ジカルボン酸成分である(b)成分としては、例えば、スベリン酸、ヒメリン酸、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸等、これらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステル等、これらの酸無水物が挙げられ、これらを単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。炭素数を8以下とすることにより、トナーの定着性能及び耐衝撃性を向上させると共に、ポリエステル樹脂のTgおよび強靱さの低下を抑え、トナーの耐ブロッキング性及び耐刷性を良好とすることができる。なお、マロン酸などの炭素数3以下の場合はエステル化もしくはエステル交換反応中に分解が生じる場合があり、好ましくは炭素数4~6の直鎖脂肪族ジカルボン酸である。これら(b)成分は、全酸成分に対して0.5~10モル%、好ましくは1~9モル%、さらに好ましくは2~6モル%の範囲で含有させる。(b)成分を0.5モル%以上とすることによってトナーの定着性能を向上させることができ、10モル%以下とすることによってポリエステル樹脂のTgの低下を抑えトナーの耐ブロッキング性を良好にすることができる。

【0017】本発明において用いられる3価または4価の多価アルコール成分(c)としては、例えば、3価のアルコールとしてグリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,4-ブタントリオール、2-メチル-1,2,3-プロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられ、また、4価のアルコールとして1,2,3,6-ヘキサテトラロール、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン等が挙げられ、これらの中でも、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンが特に好ましい。これらは、単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。これら

(c)成分は、ポリエステル樹脂を架橋あるいは分岐化させてトナーの非オフセット性を高める効果がある。

【0018】(c)成分の含有量としては、その価数によって適正な含有量範囲とすることが必要である。すなわち、3価のアルコールでは3~15モル%、好ましく

は5~14モル%の範囲であり、4価のアルコールでは0.5~2.5モル%、好ましくは0.7~2.3モル%の範囲である。3価のアルコールを3モル%以上あるいは4価のアルコールを0.5モル%以上とすることにより、適正な粘度範囲でポリエステル樹脂を架橋あるいは分岐させることができ、トナーの非オフセット性を良好とすることができる。また、3価のアルコールを15モル%以下あるいは4価のアルコールを2.5モル%以下とすることによって、適正な粘度範囲以下でポリエステル樹脂が架橋してしまうことを防ぎ、ポリエステル樹脂のTgの低下を抑えて、トナーの耐ブロッキング性を良好とすることができる。なお、3価あるいは4価の多価アルコール成分(c)を含有するポリエステル樹脂は、架橋点あるいは分岐点に分子鎖が集中していないため、トナー化する際の混練により架橋点あるいは分岐点の切断されにくい。5価以上の多価アルコールを含有するポリエステル樹脂では、架橋点あるいは分岐点に多数の分子鎖が集中しているため、混練により架橋点あるいは分岐点の切断され易く、トナー化後のポリエステル樹脂の物性が大きく変化してしまう。

【0019】本発明において、(d)成分として用いられる脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等が挙げられ、これらを単独でまたは二種以上を併用して使用することができる。これらの中でも、トナーの定着性の観点から、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。これら(d)成分は、ポリエステル樹脂の溶融粘度を下げる効果があるため、トナーの定着性能を向上させる。その含有量は、全酸成分に対し50~100モル%、好ましくは60~90モル%の範囲である。(d)成分の含有量を50モル%以上とすることによりトナーの定着性能を良好とさせることができ、100モル%以下とすることにより樹脂のTg及び耐湿性の低下を抑え、トナーの耐ブロッキング性と帯電性能を良好にすることができる。

【0020】本発明において、一般式(I)で表される芳香族ジオール成分(e)は、ポリエステル樹脂のTgを上げ、トナーの耐ブロッキング性を高めるものであり、例えば、ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(5.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ポリエーテルグリコールが挙げられ、これらを単独でまたは二種以上を併用して使用することができる。中でも、ポリオキシプロピレン(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンで表される芳香族ジオールにおいて、nが2.1~4.0の範囲であるもの、およびポリオキシエチレン(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンで表される芳香族ジオールにおいて、nが2.0~3.0の範囲であるものが好ましい。

【0021】(e)成分の含有量は、全酸成分に対して10~60モル%、好ましくは15~55モル%の範囲である。(e)成分の含有量を10モル%以上とすることにより、ポリエステル樹脂のTgおよび耐湿性が低下するのを抑え、トナーの耐ブロッキング性と帯電性能を良好とすることができ、60モル%以下とすることにより良好な軟化温度範囲のポリエステル樹脂を得ることができ、トナーの定着性能を良好にすることができる。

【0022】また、本発明においては、ポリエステル樹脂の特性を損なわない限り、全酸成分に対して10モル%以下の範囲で、上記以外の他のモノマー、例えば、マレイン酸、フタル酸、イソデシル琥珀酸、ドデセニル琥珀酸等及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステル等及びこれらの酸無水物等のジカルボン酸類、安息香酸、p-置換安息香酸、o-置換安息香酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等及びこれらのメチル、エチルエステル等及びこれらの酸無水物等のモノカルボン酸類、ベンジルアルコール、p-置換ベンジルアルコール、o-置換ベンジルアルコール、ラウリルアルコール、ミスチルアルコール、ステアリルアルコール等以下のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、ε-カプロラクトン、メチルバレロラクトン等及びその開環重合物等のヒドロキシカルボン酸誘導体類等を使用することもできる。

【0023】本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造は、上記の重合成分の所定量を反応釜に仕込み、加熱昇温することにより、エステル化反応またはエステル交換反応を行い、該反応で生じた水またはアルコールを系外に除去する。次いで、反応混合物の熔融粘度が所定の値になるまで反応を継続する。この際、500mmHg以

下の圧力下で脂肪族ジオール成分の一部を系外に留出除去させながら重縮合を行う。反応温度については特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に設定すれば良く、最終的に180~260℃で反応を行うのが好ましい。

【0024】本発明においては、上記の一連の反応においてエステル化触媒またはエステル交換触媒および重縮合触媒として、アンチモン、チタン、スズ、亜鉛およびマンガンより選ばれた少なくとも一種の金属化合物が用いられる。使用される金属化合物としては、例えば、チタントetraブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸マンガン、酢酸亜鉛、三酸化アンチモン等が挙げられる。その使用量は、特に限定されないが、好ましくは全酸成分に対して10~2000ppmの範囲である。

【0025】以上の構成からなる本発明のポリエステル樹脂は、軟化温度が120~160℃、好ましくは130~150℃、酸価が0.5~10mg KOH/g、好ましくは0.5~8mg KOH/g、さらに好ましくは1~5mg KOH/g、Tgが55~70℃、好ましくは60~70℃であることが必要である。

【0026】これは、軟化温度を120℃以上とすることによりポリエステル樹脂の強靱性を良好とし、一方、160℃以下とすることによりトナーの熔融流動性および低温定着性を良好にすることができるためである。また、酸価を0.5mg KOH/g以上とすることにより負帯電トナーとした場合にも逆帯電トナーの発生を抑えることができ、10mg KOH/g以下とすることにより正負の極性を問わずトナーのカブリの発生を防止することができる。Tgを55℃以上とすることによりトナーの耐ブロッキング性を良好とし、70℃以下とすることによりトナーの定着性能を良好にすることができる。

【0027】本発明のトナーは、上記のようなポリエステル樹脂をバインダー樹脂の主成分として含有するものであり、スチレン系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、スチレン-ブタジエン系共重合体、エポキシ系樹脂等の他の樹脂と併用してバインダー樹脂とすることもできる。また、本発明のトナーは、上記のようなバインダー樹脂を60重量%以上含有するとともに、カーボンブラック、無機顔料、有彩色の染料および有機顔料等の着色剤、ポリオレフィンワックス等のワックス類、テフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等の滑剤、負帯電性または正帯電性の荷電制御剤、離型剤、磁性材、シリカ等の流動改質剤等を必要に応じて配合することができる。

【0028】荷電制御剤はトナーの帯電量、帯電安定性を目的として使用され、トナーが正極性あるいは負極性となる荷電制御剤が使用できる。トナーが負極性を示す荷電制御剤としては、例えば、含金属モノアゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、4級アンモニウム塩、ニトロイミダゾール誘

導体等を挙げることができる。これら負極性を示す荷電制御剤の使用量は全トナー中に0.1~3重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.4~2.5重量%の範囲である。また、トナーが正の極性を示す荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体を挙げることができる。これら正の極性を示す荷電制御剤の使用量は、全トナー中に0.1~5重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.4~4.5重量%の範囲である。さらに、上述した正極性および負極性の荷電制御剤を二種以上併用して使用しても良い。

【0029】本発明のトナーには、ヒートローラーとの離型性を良好とし、非オフセット性を改善する目的で離型剤を使用することができる。このような離型剤としては、例えば、ポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、アミドワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フルオロカーボン、シリコンオイル等が挙げられる。これら離型剤は、トナー中に8重量%以下の範囲で使用されることが好ましく、さらに好ましくは6重量%以下の範囲である。

【0030】本発明のトナーに用いる着色剤としては、例えば、C. I. ソルベントイエロー21、C. I. ソルベントイエロー77、C. I. ソルベントイエロー114、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ソルベントレッド19、C. I. ソルベントレッド49、C. I. ソルベントレッド128、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド13、C. I. ピグメントレッド22、C. I. ピグメントレッド48・2、C. I. ディスパーズレッド11、C. I. ソルベントブルー25、C. I. ソルベントブルー94、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー15・3等の有彩色の染料又は顔料、カーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックのような顔料等の公知のものが全て使用可能であり、特に限定されるものではない。着色剤の使用量は、トナー中に0.1~10重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~8重量%の範囲である。

【0031】本発明のトナーには、必要に応じて流動性向上剤が使用される。流動性向上剤としては、例えば、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三

酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げることができ、特にシリカの微粉末が好ましい。これら流動性向上剤の使用量は、得られたトナー中0.05~0.7重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6重量%の範囲である。

【0032】本発明のトナーは、例えば、上述してきたポリエステル樹脂、カーボンブラック等の着色剤、荷電制御剤、離型剤等を予備混合し、押出機等で熔融混練して冷却して、粗粉碎、微粉碎、そして分級し、シリカ等の流動改質剤等を外添処理することによって製造することができる。また、トナーの体積平均粒径は、5~15 $\mu$ mの範囲が好ましく、特に好ましくは6~13 $\mu$ mの範囲である。トナーの体積平均粒径をこの領域とすることによって、画像特性に優れたトナーを得ることができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例および比較例におけるポリエステル樹脂およびトナーの物性および性能評価は以下の方法を用いて行った。

軟化温度

(株)島津製作所製、フローテスター(CFT-500)を用いて、ノズル1.0mm $\phi$ ×10mmL、荷重294N(30Kgf)、昇温速度3 $^{\circ}$ C/分の昇温速度で昇温下で測定した時、サンプル1.0gの1/2が流出した時の温度を軟化温度( $^{\circ}$ C)とした。

【0034】ガラス転移温度(Tg)

(株)島津製作所製、示差走査熱量計(DSC-60)を用い、昇温速度5 $^{\circ}$ C/分で測定した時のチャートのベースラインとTg近傍の吸熱カーブの接線との交点の温度をTg( $^{\circ}$ C)とした。

酸価

ベンジルアルコール中、水酸化カリウム溶液で滴定した。

樹脂組成分析

樹脂をヒドラジンで加水分解し、液体クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーを用いて定量した。

【0035】定着性

トナー4重量部に対して鉄キャリアー(パウダーテック社製EFV-200/300)100重量部をポリエチレン製容器に入れ、ロールミルで30分間攪拌して、現像剤を調整した。市販複写機(シャープ社製SF-7850)の改造機でテストチャートを複写し、定着部を通さずにトナーの乗ったテスト紙を取り出した。このテスト紙をローラー速度を300mm/sec、ニップ幅を8.0mmに設定した温度可変定着ローラーに通し、トナーがテスト紙のみに定着し、定着ローラーにトナーが移行しないときの最低温度を最低定着温度とし、以下の

基準を用いて定着性を判断した。

◎：最低定着温度が141℃未満である。

○：最低定着温度が141～150℃である。

△：最低定着温度が151～160℃である。

×：最低定着温度が160℃を超える。

#### 【0036】非オフセット性

定着性の評価を行ったのと同様の操作を行い、最低定着温度から定着ローラーの温度を上昇させ、定着ローラーに再びトナーが付着し始める温度をホットオフセット開始温度とし、以下の基準を用いて非オフセット性を判断した。

◎：ホットオフセット開始温度が220℃を超える。

○：ホットオフセット開始温度が200～220℃である。

×ホットオフセット開始温度が200℃未満である。

#### 【0037】耐ブロッキング性

トナー約5gを秤量しサンプル瓶に入れ、これを50℃の恒温槽に24時間放置し、トナーの凝集の程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。耐ブロッキング性は以下の基準で判断した。

◎：サンプル瓶を逆さにするだけで分散する。

○：サンプル瓶を逆さにし、2～3回叩くと分散する。

×：サンプル瓶を逆さにし、4～5回叩くと分散する。

#### 【0038】耐刷性

定着性の評価と同様にして現像剤を調整した。ロールミルで14日間撹拌し、次いで、上記定着性の評価に用いた試験機を使用し、絵出しを行い、トナーの帯電量を基準として画像安定性について以下の基準で評価した。

◎：帯電量（画像濃度）が安定している。

○：帯電量に若干変化があるが、画像濃度に影響が小さい。

×：画像濃度が大きく変化するし、カブリやカスレが生じる。

【0039】また、実施例および比較例で用いた略号は、以下のモノマーを表す。

ジオールA：ポリオキシプロピレンー（2，3）ービス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン

ジオールB：ポリオキシエチレンー（2，1）ービス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン。

#### 【0040】実施例1

テレフタル酸3488重量部、イソフタル酸415重量部、アジピン酸219重量部、トリメチロールプロパン335重量部、エチレングリコール1087重量部、ジオールA2714重量部、三酸化アンチモン1.24重量部および酢酸亜鉛二水和物0.82重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260℃、撹拌回転数120rpmに保ち、常圧下で6時間エステル化反応させた後、反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温230℃に保ち、エチレングリコールを留出させながら重縮合反応を4時間行い、淡黄色透明のポ

リエステル樹脂R-1を得た。得られたポリエステル樹脂R-1の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。

【0041】また、得られた樹脂R-1を92重量部、カーボンブラック（三菱化学社製#44）5重量部、ポリプロピレンワックス（三洋化成工業社製ビスコール660P）2重量部、正帯電性の荷電制御剤（オリエント化学工業社製P-51）1重量部を、ヘンシェルミキサーで30分間混合した。次いで、得られたその混合物をインターナルミキサー（栗本鉄工社製）で熔融混練した。熔融混練物を室温まで冷却し、ハンマーミルで粗粉砕した後、ジェットミル（日本ニューマチック社製）を用いて微粉砕した。その後、風力分級機（日本ニューマチック社製）を用いて分級し、体積平均粒径11μmとし、トナーT-1を得た。得られたトナーT-1について性能評価結果を表2に示した。

#### 【0042】実施例2

各モノマーの仕込量を表1に示した量にし、エステル化時間を7時間にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-2を得た。得られたポリエステル樹脂R-2の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。上記樹脂R-2を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-2を得た。得られたトナーT-2の特性値を表2に示した。トナーT-2は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および耐久性が良好であった。

#### 【0043】実施例3

各モノマーの仕込量を表1に示した量にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-3を得た。得られたポリエステル樹脂R-3の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。上記樹脂R-3を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-3を得た。得られたトナーT-3の特性値を表2に示した。トナーT-3は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

#### 【0044】実施例4

各モノマーの仕込量を表1に示した量にし、エステル化時間を7時間にし、重縮合時間を3時間にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-4を得た。得られたポリエステル樹脂R-4の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。上記樹脂R-4を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-4を得た。得られたトナーT-4の特性値を表2に示した。トナーT-4は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

#### 【0045】実施例5

各モノマーの仕込量を表1に示した量にし、エステル化時間を5時間にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-5を得た。得ら



れたポリエステル樹脂R-5の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。上記樹脂R-5を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-5を得た。得られたトナーT-5の特性値を表2に示した。トナーT-5は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

#### 【0046】実施例6

各モノマーの仕込量を表1に示した量にし、エステル化時間を7時間にした以外は実施例1と同様の操作を行

い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-6を得た。得られたポリエステル樹脂R-6の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。上記樹脂R-6を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-6を得た。得られたトナーT-6の特性値を表2に示した。トナーT-6は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

#### 【0047】

【表1】

実施例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
樹脂記号	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6
仕込み組成 (wt%)	テレフタル酸	84	77	61	92	68
	イソフタル酸	10	20	30	-	30
	アジピン酸	6	3	-	8	2
	コハク酸	-	-	9	-	-
	トリメチロールプロパン	10	12	8	14	-
	ペンタエリスリトール	-	-	-	2	1
	エチレングリコール	70	43	68	61	110
	ネオペンチルグリコール	-	20	-	-	-
	ジオールA	30	40	30	40	10
	ジオールB	-	-	-	10	10
樹脂組成 (wt%)	テレフタル酸	84	77	61.2	92	68
	イソフタル酸	10.1	20	30.1	-	30.1
	アジピン酸	5.9	3	-	8	2
	コハク酸	-	-	8.7	-	-
	トリメチロールプロパン	9.9	11.8	7.8	14	-
	ペンタエリスリトール	-	-	-	-	1
	エチレングリコール	66.7	40.1	67.5	54.1	86.9
	ネオペンチルグリコール	-	18.7	-	-	-
	ジオールA	30.1	40	30.2	40	10
	ジオールB	-	-	-	10	10
樹脂物性値	軟化温度 (°C)	129	154	148	129	157
	T <sub>g</sub> (°C)	61.4	62.6	63.8	58.3	65
	酸価 (mgKOH/g)	7	4.4	3.2	1.2	1.4

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
トナー記号		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
樹脂記号		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6
トナー特性	定着性	○	○	○	○	○	○
	非オフセット性	○	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○
	耐久性	○	○	○	○	○	○

## 【0049】比較例1

各モノマーの仕込量を表3に示した量にし、エステル化時間を9時間にし、重縮合温度を220°Cにした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-7を得た。得られたポリエステル樹脂R-7の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。上記樹脂R-7を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-7を得た。得られたトナーT-7の特性値を表4に示した。トナーT-7は、使用した樹脂R-7中には直鎖脂肪族ジカルボン酸成分が存在せず、3価のアルコール成分の含有量が多く、酸価が高いため、トナーT-7の耐久性が悪かった。

## 【0050】比較例2

各モノマーの仕込量を表3に示した量にし、エステル化時間を5時間にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-8を得た。得られたポリエステル樹脂R-8の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。上記樹脂R-8を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-8を得た。得られたトナーT-8の特性値を表4に示した。トナーT-8は、樹脂R-8中の芳香族ジカルボン酸成分が少なく、直鎖脂肪族ジカルボン酸成分が多すぎ、Tgが低いため、耐ブロッキング性が悪かった。

## 【0051】比較例3

各モノマーの仕込量を表3に示した量にし、エステル化時間を11時間にし、重縮合温度を220°Cにし、重縮合時間を6時間にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-9を得た。得られたポリエステル樹脂R-9の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。上記樹脂R-9を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-9を得た。得られたトナーT-9の特性値を表4に示した。トナーT-9は、樹脂R-9中の脂肪族ジオール成分が少なく、芳香族ジオール成分が多すぎ、軟化温度が低く、非オフセット性と耐久性が悪かった。

## 【0052】比較例4

各モノマーの仕込量を表3に示した量にし、エステル化時間を4時間にし、重縮合温度を220°Cにした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-10を得た。得られたポリエステル樹脂R-10の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。上記樹脂R-10を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-10を得た。得られたトナーT-10は、樹脂R-10中の芳香族ジオール成分が存在せず、軟化温度が高く、酸価が低いため、定着性と耐久性が悪かった。

## 【0053】比較例5

各モノマーの仕込量を表3に示した量にし、エステル化時間を4時間にし、重縮合時間を3時間にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-11を得た。得られたポリエステル樹脂R-11の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。上記樹脂R-11を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-11を得た。得られたトナーT-11の特性値を表4に示した。トナーT-11は、樹脂R-11中の4価のアルコール成分が少なすぎ、軟化温度およびTgが低いため、全ての評価項目が悪かった。

## 【0054】比較例6

各モノマーの仕込量を表3に示した量にし、エステル化時間を11時間にした以外は実施例1と同様の操作を行い、淡黄色透明のポリエステル樹脂R-12を得た。得られたポリエステル樹脂R-12の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。上記樹脂R-12を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-12を得た。得られたトナーT-12の特性値を表4に示した。トナーT-12は、樹脂R-12中の直鎖脂肪族ジカルボン酸成分が少なく、軟化温度、Tgおよび酸価が高いため、定着性と耐久性が悪かった。

## 【0055】

## 【表3】

	樹脂記号	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
		R-7	R-8	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	R-16	R-17
仕込み組成 (%部)	テラフタル酸	90	75	75	92	48	25	99.7					
	イソフタル酸	10	10	10	-	50	70	-					
	アジピン酸	-	15	15	8	2	-	-					
	コハク酸	-	-	-	-	-	5.0	0.3					
	トリメチロールプロパン	16	14	14	14	2	-	7					
	ペンタエリスリトール	-	-	-	-	-	0.3	-					
	エチレングリコール	55	61	61	41	83	80	64					
	ネオペンチルグリコール	-	-	-	-	50	-	-					
	ジオールA	30	40	40	50	-	40	40					
	ジオールB	-	-	-	20	-	-	-					
樹脂組成 (%部)	テラフタル酸	90	75	75	91.9	47.9	25	99.7					
	イソフタル酸	10	10.1	10.1	-	50.1	70.1	-					
	アジピン酸	-	14.9	14.9	7.9	2	-	-					
	コハク酸	-	-	-	-	-	4.9	0.3					
	トリメチロールプロパン	15.9	14	14	13.9	1.9	-	7.9					
	ペンタエリスリトール	-	-	-	-	-	0.3	-					
	エチレングリコール	57.5	56.9	56.9	36.2	62.7	65.9	55.7					
	ネオペンチルグリコール	-	-	-	-	37.8	-	-					
	ジオールA	30.1	40	40	50	-	40	40					
	ジオールB	-	-	-	20	-	-	-					
樹脂特性値	軟化温度 (°C)	131	148	148	117	168	113	162					
	T <sub>g</sub> (°C)	57.1	53.4	53.4	59.1	55.7	53.5	72					
	酸価 (mgKOH/g)	11.6	6.8	6.8	5.7	0.4	3.5	17.5					
	酸価												

【0056】

【表4】

トナー記号		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂記号		R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12
トナー特性	定着性	○	○	○	×	×	×
	非オフセット性	○	○	×	○	×	○
	耐ブロッキング性	○	×	○	○	×	○
	耐久性	×	○	×	×	×	×

【0057】

【発明の効果】本発明のトナー用ポリエステル樹脂およびそれを用いたトナーは、直鎖脂肪族カルボン酸成分と3価あるいは4価の多価アルコール成分を特定量使用する

ることにより、耐ブロッキング性、溶融流動性および帯電性能に優れ、特に高い耐久性が要求される高速複写機および高速プリンター用のバインダー樹脂およびトナーとして有用である。